

文章编号: 1004-0609(2005)01-0157-05

# MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> 焊接熔渣离子活度的热力学分析<sup>①</sup>

李晓泉<sup>1, 2</sup>, 杜则裕<sup>1</sup>, 刘鹏飞<sup>2</sup>, 王光耀<sup>2</sup>

(1. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072;

2. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 镇江 212003)

**摘 要:** 针对焊接熔渣分子理论及离子理论存在的局限, 基于冶金界近年来提出的熔渣共存理论, 结合 MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> 高温三元相图确定的结构单元, 利用质量平衡原理建立了 MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> 三元熔渣离子活度热力学计算模型, 并借助于 Matlab 计算工具进行数值求解。计算结果表明, 该模型可同时兼顾熔渣的分子理论和离子理论, 离子活度随碱度的变化与碱度理论及直流焊接冶金电化学实验结果一致, 在焊接化学冶金定量研究方面显示出良好的应用前景。

**关键词:** 焊接熔渣; 离子活度; 热力学; 碱度

中图分类号: TG 422.3

文献标识码: A

## Thermodynamic analysis of ion activity in welding molten slag for MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> ternary phase

LI Xiao-quan<sup>1, 2</sup>, DU Ze-yu<sup>1</sup>, LIU Peng-fei<sup>2</sup>, WANG Guang-yao<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Materials Science and Engineering,

Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

**Abstract:** To counter its own limitation of either molecular theory or ion theory about welding molten slag, based on coexist theory of molten slag in metallurgy circle in recent years and combined with MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> ternary diagram at high temperature, a thermodynamic calculating model of ion activity was proposed for MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> ternary phase molten slag by applying quality equilibrium principle. The numerical solve was carried out with the help of matlab software tool. The calculating result shows that this model may give consideration to both molecular theory and ion theory of molten slag and the tendency of ion activity varying with basicity index is in accordance with basicity index theory and also the result of metallurgy electrochemical experiment in direct current welding. This appears good applying foreground in quantitative analysis of welding chemical metallurgy.

**Key words:** welding molten slag; ion activity; thermodynamic; basicity index

焊接熔体化学冶金动力学是焊接化学冶金研究中的重要理论问题之一<sup>[1~4]</sup>, 动力学模型的建立, 需以解决诸如离子活度等为前提条件, 但熔渣的离子活度问题一直是困扰焊接冶金研究者的一个难题。就焊接熔渣的结构而言, 人们先是提出了分子理论, 肯定了熔渣中存在分子的事实。由于分子理

论不能解释熔渣导电的现象, 进而一些学者又提出了离子理论, 该理论虽然肯定了熔渣中存在离子的事实, 但却不能解释不同熔渣间存在着导电差异的客观现象。近年来, 冶金界发展的熔渣共存理论<sup>[5]</sup>, 既肯定了熔渣中存在分子的事实, 又肯定了熔渣中存在离子的事实, 同时又能较好地解释不同

① 基金项目: 江苏省教育厅资助项目(00KJD430004)

收稿日期: 2004-06-29; 修订日期: 2004-12-03

作者简介: 李晓泉(1964-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 李晓泉, 副教授; 电话: 0511-4402018; 传真: 0511-4401184-8012; E-mail: lxq2018@yahoo.com.cn

熔渣具有导电差异性的现象,因而可作为分子理论和离子理论的综合,在焊接化学冶金定量研究方面显示出良好的应用前景。本文作者基于上述共存理论,对 MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> 三元渣系的熔渣离子活度问题,借助于 Matlab 计算工具,作一些热力学分析,以期为进一步定量分析研究焊接化学冶金反应奠定必要的基础。

## 1 基于共存理论的熔渣离子活度的热力学计算模型

为便于定量计算及分析,将分析对象设计为 CaO、MgO 和 SiO<sub>2</sub> 三种成分组成的五组具有不同碱度的简单三元熔渣,其化学成分列于表 1,在实验室制成烧结焊剂。

表 1 实验熔渣化学成分

Table 1 Chemical compositions of experimental molten slag (mass fraction, %)

| Sample No. | MgO | CaO | SiO <sub>2</sub> | Basicity index |
|------------|-----|-----|------------------|----------------|
| L1         | 10  | 45  | 45               | 1.2            |
| L2         | 20  | 40  | 40               | 1.5            |
| L3         | 30  | 35  | 35               | 1.9            |
| L4         | 40  | 30  | 30               | 2.3            |
| L5         | 50  | 25  | 25               | 3.0            |

熔渣的共存理论基于结晶化学和熔渣的高温相图事实可概括为三点:即熔渣由简单离子和氧化硅、硅酸盐、磷酸盐、铝酸盐等分子组成;简单离子和分子间进行着动态平衡反应;熔渣内部的化学反应服从质量分配定律。

据此由 MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> 三元相图可知<sup>[5,6]</sup>,在 1700℃左右,熔渣中的结构单元有 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、O<sup>2-</sup>、SiO<sub>2</sub>、CaSiO<sub>3</sub>、MgSiO<sub>3</sub>、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、CaMgSiO<sub>4</sub>、Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>、CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>、2CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>、3CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>。

令  $b_1 = \sum x(\text{CaO})$ ,  $b_2 = \sum x(\text{MgO})$ ,  $a_1 = \sum x(\text{SiO}_2)$ ,  $x_1 = x(\text{CaO})$ ,  $x_2 = x(\text{MgO})$ ,  $x_3 = x(\text{SiO}_2)$ ,  $x_4 = x(\text{CaSiO}_3)$ ,  $x_5 = x(\text{MgSiO}_3)$ ,  $x_6 = x(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$ ,  $x_7 = x(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ ,  $x_8 = x(\text{CaMgSiO}_4)$ ,  $x_9 = x(\text{Ca}_3\text{SiO}_5)$ ,  $x_{10} = x(\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2)$ ,  $x_{11} = x(2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2)$ ,  $x_{12} = x(3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2)$ 。

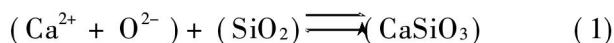
其中  $\sum x(\text{M})$  为某一组分 M 的初始总摩尔分

数,即  $b_1$ 、 $b_2$ 、 $a_1$  分别为 CaO、MgO、SiO<sub>2</sub> 根据化学分析计算的熔体初始总摩尔分数; $x_1 \sim x_{12}$  为熔体中物质的平衡浓度(摩尔分数)。

根据表 1 所设计的焊剂成分,对应于 L1、L2、L3、L4、L5 五组焊剂的  $b_1$ 、 $b_2$ 、 $a_1$  的值为

$$\begin{aligned} b_1^{L1} &= 0.4455, b_2^{L1} = 0.1386, a_1^{L1} = 0.4159; \\ b_1^{L2} &= 0.3798, b_2^{L2} = 0.2658, a_1^{L2} = 0.3544; b_1^{L3} \\ &= 0.3191, b_2^{L3} = 0.3830, a_1^{L3} = 0.2979; b_1^{L4} = \\ &0.2632, b_2^{L4} = 0.4912, a_1^{L4} = 0.2456; b_1^{L5} = \\ &0.2113, b_2^{L5} = 0.5915, a_1^{L5} = 0.1972. \end{aligned}$$

在 1464~1800℃之间将熔体视作理想溶液以便以浓度近似代替活度。这样,简单离子和分子间存在的动态平衡反应有:

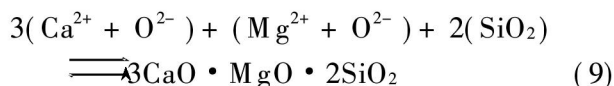
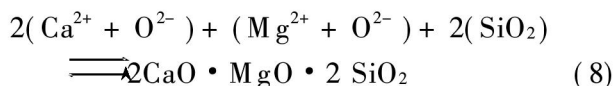
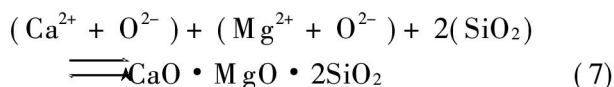
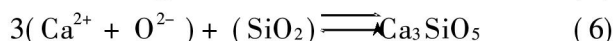
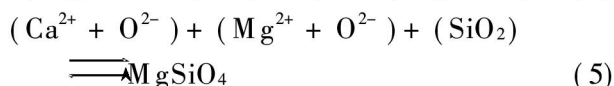
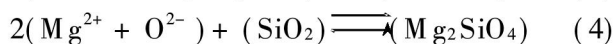
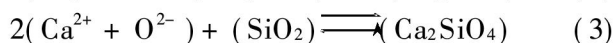
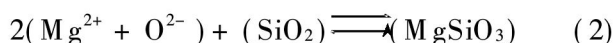


反应平衡常数

$$k_1 = x_4 / (x_1 x_3), \text{ 故 } x_4 = k_1 x_1 x_3$$

将  $T = 1998 \text{ K}$  代入  $\Delta G^0 = 81416 - 10.498T$  及  $\Delta G^0 = -RT \ln k_1$  可求得  $k_1 = 475$

对以下反应:



采用与反应(1)同样的方法可求得对应反应式(2)~(9)的反应平衡常数:

$$k_2 = 7, k_3 = 9547, k_4 = 36, k_5 = 1162, k_6 = 4404, k_7 = 65100, k_8 = 178160, k_9 = 8974610.$$

由质量平衡可建立如下关系:

$$\sum_{i=1}^{12} x_i - 1 = 0 \quad (10)$$

$$x_{\text{tot}}(x_1 + x_4 + 2x_6 + x_8 + 3x_9 + x_{10} + 2x_{11} + 3x_{12}) = b_1 \quad (11)$$

$$x_{\text{tot}}(x_2 + x_5 + 2x_7 + x_8 + x_{10} + x_{11} + x_{12}) = b_2 \quad (12)$$

$$x_{\text{tot}} \sum_{i=1}^{12} x_i = a_1 \quad (13)$$

式中  $x_{\text{tot}}$  代表熔体中的平衡总摩尔分数。

式(10)~(13)即为基于共存理论的热力学计算模型。

## 2 模型数值计算

将质量平衡式中  $x_4 \sim x_{12}$  由反应式(1)~(9)用  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$  来表示, 经整理可得一组关于  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$  的非线性方程组

$$-b_2x_1 + b_1x_2 - b_2k_1x_1x_3 + b_1k_2x_2x_3 - 2b_2k_3x_1^2x_3 + 2b_1k_4x_2^2x_3 + (b_1 - b_2)k_5x_1x_2x_3 - 3b_2k_6x_1^3x_3 + (b_1 - b_2)k_7x_1x_2x_3^2 + (b_1 - 2b_2)k_8x_1^2x_2x_3^2 + (b_1 - 3b_2)k_9x_1^3x_2x_3^2 = 0 \quad (14)$$

$$-a_1x_1 + b_1x_3 + (b_1 - a_1)k_1x_1x_3 + b_1k_2x_2x_3 + (b_1 - 2a_1)k_3x_1^2x_3 + b_1k_4x_2^2x_3 + (b_1 - a_1)k_5x_1x_2x_3 + (b_1 - 3a_1)k_6x_1^3x_3 + (2b_1 - a_1)k_7x_1x_2x_3^2 + (2b_1 - 2a_1)k_8x_1^2x_2x_3^2 + (2b_1 - 3a_1)k_9x_1^3x_2x_3^2 = 0 \quad (15)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + k_1x_1x_3 + k_3x_1^2x_3 + k_4x_2^2x_3 + k_5x_1x_2x_3 + k_6x_1^3x_3 + k_7x_1x_2x_3^2 + k_8x_1^2x_2x_3^2 + k_9x_1^3x_2x_3^2 - 1 = 0 \quad (16)$$

为求得方程组的解, 采用数值解法。借助于 matlab 对应于五组不同成分焊剂的  $a_1$ 、 $b_1$ 、 $b_2$  编制五个函数文件 fc.m, 然后在 matlab 命令窗口中调用其自带的非线性方程组的符号解法函数 fsolve.m, 即可求得对应的五组  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$  的值, 再利用反应式(1)~(9)平衡关系式求出五组焊剂对应的  $x_4 \sim x_{12}$  的值。

## 3 计算结果讨论

求解方程即可得出  $x_1 \sim x_{12}$  的值, 图 1 所示为根据计算结果绘制的熔渣中离子活度及各种分子化合物浓度随碱度的变化。可以看出, 熔渣中游离态的  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ , 特别是  $Mg^{2+}$ , 浓度随碱度增加而急剧增大; 而酸性氧化物  $SiO_2$  的浓度随碱度增加却急剧降低, 这些变化趋势与熔渣的碱度理论能很好地吻合。同时, 计算结果还显示, 熔渣碱度愈高, 足够的离子浓度使其离子特性愈加明显, 因而可表现为熔渣具有愈加强烈的导电能力。此外, 还能看出, 分子化合物浓度随碱度的变化也有很大的变化, 其中,  $CaSiO_3$ 、 $Ca_2SiO_4$ 、 $Ca_3SiO_5$ 、 $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ 、 $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$  均随碱度的增大而降低; 而  $Mg_2SiO_4$  浓度随碱度的增加而增大; 但  $MgSiO_4$ 、 $CaMgSiO_4$  的浓度随碱度的变化存在一个峰值。分子化合物浓度的这些变化可能与熔渣

中  $SiO_2$  浓度变化有关。随着碱度的增大, 由于熔渣中  $SiO_2$  浓度的降低, 简单离子和  $SiO_2$  分子之间的动态平衡反应趋于减弱, 因而大部分分子化合物浓度呈降低变化趋势。

熔渣中氧离子的活度是熔渣结构中的重要问题, 共存理论根据结晶化学的事实认为,  $CaO$ 、 $MgO$  在固态下即以面心立方离子晶格存在, 也就是这些氧化物在固态下即以  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $O^{2-}$  的状态存在, 所以和大多数熔化过程为物理过程, 化学反应不起主导作用一样, 这些氧化物在熔化过程中的离解反应并不起主导作用。这样, 熔渣中自由  $O^{2-}$  完全由以离子形态的  $MgO$ 、 $CaO$  提供。为求得  $O^{2-}$  的浓度, 这里熔渣的密度以单个化合物密度按加和性规则来处理 1 673 K 时的密度  $\rho(1\,673\,K)^{[7]}$ :

$$1/\rho(1\,673\,K) = [0.450w(SiO_2) + 0.286w(CaO) + 0.204w(FeO) + 0.350w(Fe_2O_3) + 0.237w(MnO) + 0.367w(MgO) + 0.48w(P_2O_5) + 0.402w(Al_2O_3)] \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} \quad (17)$$

再根据高温下熔渣的密度  $\rho$  的经验公式:

$$\rho = [\rho(1\,673\,K) + 0.07 \times (1\,673 - T)/100] \times 10^3 \text{ kg/m}^3 \quad (18)$$

即可求得  $T = 1\,998\,K$  时五种熔渣的密度, 而熔渣的摩尔体积可表示为

$$V = M/\rho \quad (19)$$

式中  $M$  为摩尔质量。

则熔渣中的氧离子浓度可表示为

$$[O^{2-}] = (x_1 + x_2)x/V \\ = (x_1 + x_2)x/\rho M \quad (20)$$

按如上方法计算出五种熔渣的氧离子浓度, 并绘制其随碱度变化的曲线如图 2 所示。由图可以看出, 随着熔渣碱度的增大, 自由氧离子浓度急剧增加, 与熔渣的离子理论是一致的。

## 4 实验

考虑到直流焊接条件下焊丝末端生长长期熔滴金属与液态熔渣间的冶金电化学作用与熔渣离子活度间关系最为密切<sup>[8-13]</sup>, 同时 Mitra 等<sup>[2-4]</sup>的研究又进一步表明熔滴阶段发生的主要化学反应是熔滴金属的增氧反应, 而熔池阶段则为合金元素在渣-金间的迁移。为此将表 1 所示的成分在实验室制成对应五种不同碱度的烧结焊剂, 然后在通有循环冷却水的铜板上高速焊接以提取出“冻结”有高温特性的

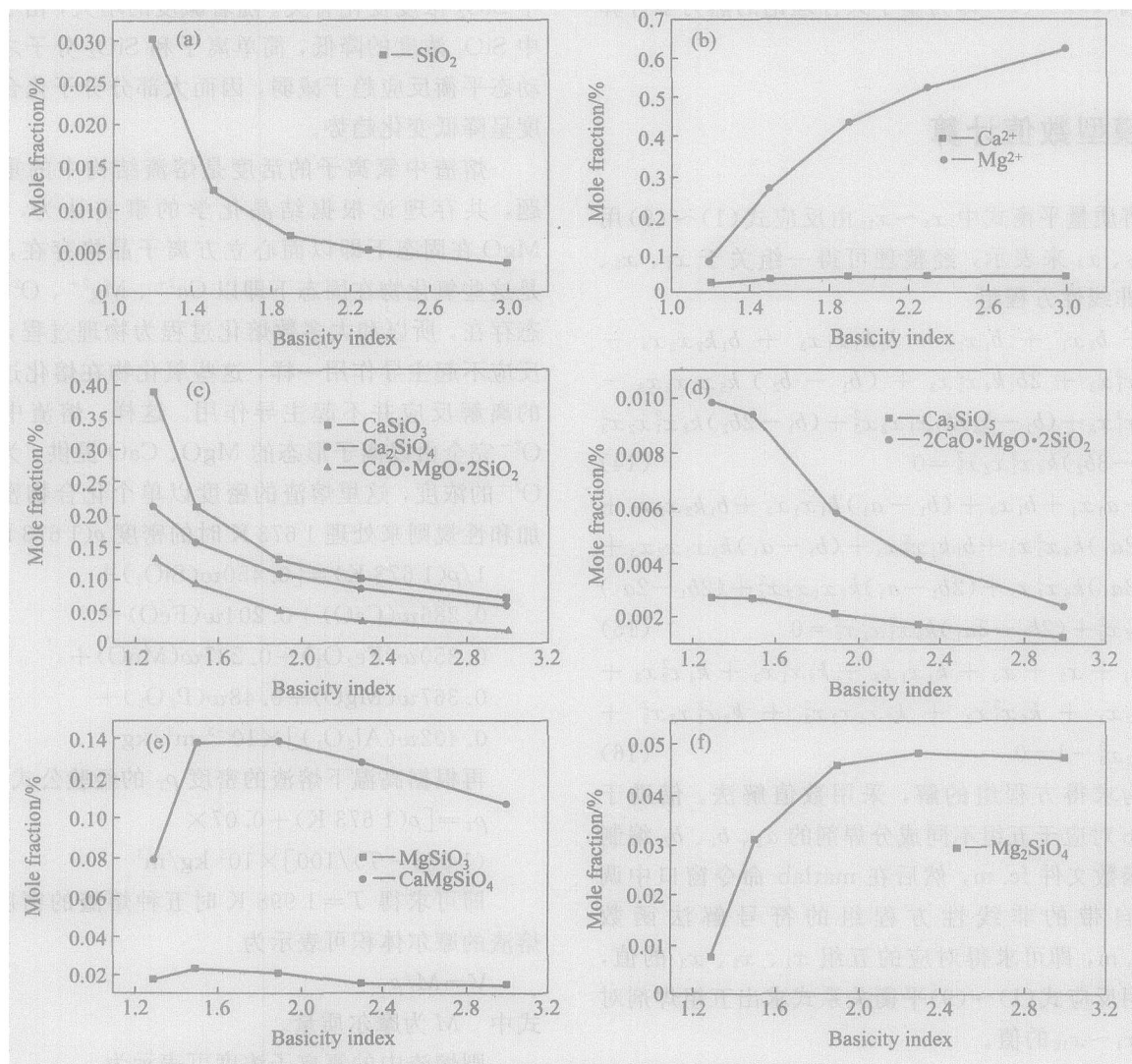


图 1 熔渣中离子活度及分子浓度随碱度的变化

**Fig. 1** Variation of ion activity as well as molecule concentration with basicity index

(a)  $\text{—SiO}_2$ ; (b)  $\text{—Ca}^{2+}$ 、 $\text{—Mg}^{2+}$ ; (c)  $\text{—CaSiO}_3$ 、 $\text{—Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{—CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ;  
 (d)  $\text{—Ca}_3\text{SiO}_5$ 、 $\text{—2CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; (e)  $\text{—MgSiO}_3$ 、 $\text{—CaMgSiO}_4$ ; (f)  $\text{—Mg}_2\text{SiO}_4$

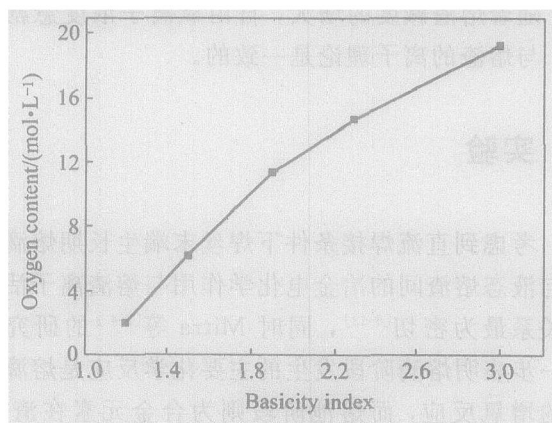


图 2 熔渣中氧离子浓度随碱度的变化

**Fig. 2** Variation of oxygen ion concentration in slag with basicity index

无熔池球状熔滴金属<sup>[14, 15]</sup>。实验以直流正接(DCEN)和直流反接(DCEP)两种电源极性进行,将提取的熔滴金属表面打磨并清洗干净后在LECO氧分析仪上测得其氧含量。由于在DCEN极性下发生在阴极熔滴金属与熔渣间的电化学反应为: $[\text{O}] + 2\text{e}^- \longrightarrow (\text{O}^{2-})$ ,即导致熔滴金属电化学脱氧;而在DCEP极性下则为: $(\text{O}^{2-}) - 2\text{e}^- \longrightarrow [\text{O}]$ ,从而导致熔滴金属电化学增氧。如保持其他焊接条件不变,则两者间的氧含量差异即可反映电化学反应的程度。对五种焊剂实验的结果如图3所示。可以看出,随着熔渣碱度的增大,两种极性条件下的氧含量差异愈加显著,即冶金电化学反应愈加强烈。这与图2计算出的熔渣中自由氧离子浓度随碱度增大而急剧增加的结果是完全吻合的。

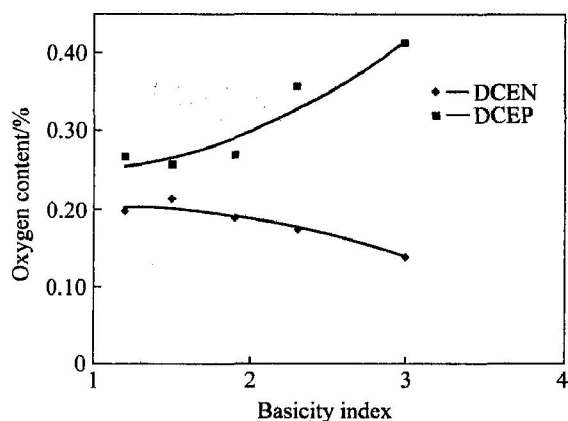


图 3 过渡期熔滴氧含量随碱度的变化

Fig. 3 Variation of oxygen content in droplet at traveling stage with basicity index

## 5 结论

1) 基于熔渣的共存理论, 结合高温相图, 建立了  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  三元熔渣各组元作用浓度的计算模型, 该计算模型兼顾了分子理论和离子理论两个方面, 在关于化学冶金深入研究中, 离子活度在定量计算方面具有很好的应用前景。

2) 借助 Matlab 计算工具, 对建立的模型进行数值计算, 计算结果表明, 熔渣的离子活度随碱度的变化情况与碱度理论完全吻合。

3) 对熔渣中自由氧离子活度的计算结果表明, 随着熔渣碱度的增大, 自由氧离子的活度急剧增加, 与直流焊接时熔滴反应区的冶金电化学实验结果一致, 这为高碱度熔渣用氧势来分析化学冶金行为奠定了良好的基础。

## REFERENCES

- [1] 韩其勇. 冶金过程动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 203-218.  
HAN Qiyong. Dynamics of metallurgical progress [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983. 203-218.
- [2] Mitra U, Eagar T W. Slag-metal reactions during submerged arc welding (part I): evaluation and reassessment of existing theories[J]. Metall Trans B, 1991, 22B(1): 65-71.
- [3] Mitra U, Eagar T W. Slag-metal reaction during submerged arc welding (part II): theory[J]. Metall Trans B, 1991, 22(1): 72-82.
- [4] Mitra U, Eagar T W. Slag-metal reaction during submerged arc welding (part III): verification of the theory. Metall Trans B, 1991, 22(1): 83-100.
- [5] 张 鉴. 冶金熔体的计算热力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 167-174.  
ZHANG Jian. Calculating Thermodynamics of Metallurgical Molten Phase[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998. 167-174.
- [6] 德国钢铁工程师协会. 渣图集[M]. 王 俭, 彭育强译. 冶金工业出版社, 1989. 231-286.  
Association of Germany Steel Engineer. Phase Diagram of Slags[M]. WANG Jan, PENG Yur-qiang transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989. 231-286.
- [7] 赵俊学. 冶金原理[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2001. 94-100.  
ZHAO Jun-xue. Principle of Metallurgy[M]. Xi'an: Northwest Polytechnic University Press, 2001.
- [8] Indacochea J E, Blander M, Shah S. Submerged arc welding: evidence for electrochemical effects on the weld pool[J]. Welding Journal, 1989, 68(3): 77-83.
- [9] Kim J H, Frost R H, Olson D L, et al. Effect of electrochemical reactions on submerged arc weld metal composition[J]. Welding Journal, 1990, 69(12): 446-453.
- [10] Polar A, Indacochea J E, Blander M. Electrochemically generated oxygen contamination in submerged arc welding[J]. Welding Journal, 1990, 69(2): 69-74.
- [11] Kim J H, Frost R H, Olson D L. Electrochemical oxygen transfer during direct current arc welding[J]. Welding Journal, 1998, 77(12): 488-494.
- [12] 李晓泉, 王光耀. SAW 焊接熔渣/液态金属界面电化学现象[J]. 焊接技术, 2003, 32(5): 488-494.  
LI Xiao-quan, WANG Guang-yao. Research of interfacial phenomena of electrochemical reaction occurring between molten-slag and liquid-metal in SAW[J]. Welding Technology, 2003, 32(5): 488-494.
- [13] Olson D L, Edwards G R, Liu S, et al. Non-equilibrium behavior of weld metal in flux-related processes[J]. Welding in the World, 1993, 31(2): 142-154.
- [14] Lau T, Weatherly G C, Mclean A. Gas/metal slag reactions in submerged arc welding using  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  based fluxes[J]. Welding Journal, 1986, 65(2): 31s-38s.
- [15] Lau T, Weatherly G C, Mclean A. The sources of oxygen and nitrogen contamination in submerged arc welding using  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  based fluxes[J]. Welding Journal, 1985, 64(12): 343s-347s.

(编辑 陈爱华)